11 Veröffentlichungsnummer:

0 132 820

A₂

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84108668.9

(5) Int. Cl.4: C 01 B 17/90

22 Anmeldetag: 23.07.84

30 Prioritāt: 02.08.83 DE 3327770

(4) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.02.85 Patentblatt 85/7

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL (7) Anmelder: BAYER AG
Konzernverweltung RP Petentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

22 Erfinder: Lailach, Günter, Dr. Bodelschwinghstrasse 23 D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Gerken, Rudolf, Dr. Rather Strasse 79 D-4150 Krefeld(DE)

(2) Erfinder: Müller, Wolfgang-Dieter, Dr. Bodelschwinghstrasse 19 D-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: Brändle, Karl, Dr.
 Waldstrasse 15
 D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(S) Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren.

(5) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und Beseitigung der restlichen Metallsulfate. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der mit CaO, Ca(OH), und/oder CaCO umgesetzten Metallsulfate.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich Patente, Marken

n 1. Aug. 1983

Patente, Marken und Lizenzen St/by-c

Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und Beseitigung der restlichen Metallsulfate. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der mit CaO, Ca(OH) und/oder CaCO umgesetzten Metallsulfate.

Metallsulfathaltige Schwefelsäuren, auch Dünnsäuren genannt, fallen unter anderem bei der TiO₂-Produktion und in Beizereien an.

Es ist bekannt, Dünnsäuren durch Umsetzung mit Kalk zu entsorgen. Dabei setzen sich der gefällte Gips und die Metallcarbonate oder -hydroxide nur langsam ab, weshalb zur Durchführung dieses Verfahren große Klärbecken erforderlich sind. Das weitgehend feststofffreie Abwasser enthält immer noch eine Sulfatfracht

von etwa 1000 mg SO₄²⁻/l. Bei der Umsetzung der gesamten Schwefelsäure und Metallsulfate aus einer TiO₂-Produktion fallen nach diesem Verfahren sehr große Gipsmengen an, für die im allgemeinen keine Verwendungsmöglichkeiten bestehen und deren Deponie problematisch ist. Die Verwendung wird außerdem durch den Wassergehalt dieser Feststoffe erschwert.

Daß auch die Deponie dieser Feststoffe wegen der enormen Mengen zum Problem wird, ist daraus ersichtlich, daß bei einer TiO₂-Produktion von 50.000 t/a aus Ilmenit etwa 200.000 t/a Gips und etwa 30.000 t/a Metallcarbonate und -hydroxide anfallen. Der CaCO₃-Verbrauch liegt bei 120.000 t/a.

Es ist weiterhin bekannt, aus Dünnsäuren das Eisensulfat als FeSO₄ . 7 H₂O (Grünsalz) abzutrennen. Nach 15 der Grünsalzabtrennung werden die Dünnsäuren auf 50 bis 70 % H₂SO₄ eingedampft. Das dabei ausgeschiedene FeSO_4 . H_2O wird abgetrennt und in den frischen Dünnsäuren gelöst, um als Grünsalz abgetrennt zu werden. Die Probleme des Verfahrens liegen darin, daß für die 20 Abtrennung und schadlose Entsorgung der anderen in Dünnsäuren enthaltenen Metallsulfate keine Lösung vorgeschlagen wird und daß für die anfallenden Mengen Grünsalz, im obigen Beispiel ca. 95.000 t/a, im allgemeinen keine ausreichenden Verwendungsmöglichkeiten 25 bestehen. Die Deponie von Grünsalz ist aber ökologisch bedenklicher als die von Gips und schwerlöslichen Metallverbindungen entsprechend obengenannter Verfahren.

5

Bei der Berechnung der anfallenden Nebenprodukte in obigen Beispielen wurde jeweils davon ausgegangen, daß in der zur Hydrolyse gelangenden Lösung das Gewichtsverhältnis FeSO₄: TiO₂ = 1 ist. Je nach TiO₂-Rohstoff müssen aus der Aufschlußlösung bereits bis zu 60.000 t/a Grünsalz vor der Hydrolyse abgetrennt werden, um das oben geforderte Verhältnis zu gewährleisten.

Das ökologisch günstigste Verfahren gemäß der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung P 10 darin, Dünnsäure unter Ausnutzung von minderwertiger Prozeßwärme so weit einzudampfen, daß Grünsalz abgetrennt werden kann. Danach wird die verbleibende Dünnsäure auf 62 bis 70 % H₂SO₄ (salzfrei) eingedampft. Nach geeigneter Kristallisation und Abtrennung 15 der enthaltenen Sulfate wird die Säure in den Prozeß zurückgeführt, und die Sulfate nebst anhaftender Säure werden thermisch gespalten. Die dabei anfallenden Metalloxide können in der Zementindustrie eingesetzt oder deponiert werden. Der Nachteil des Ver-20 fahrens besteht lediglich darin, daß die thermische Spaltung, die Reinigung der Spaltgase und die Umsetzung des SO2 zu Schwefelsäure eine sehr aufwendige und kapitalintensive Anlage erfordern, deren Errichtung das Dünnsäure produzierende Verfahren ökonomisch stark belastet. 25

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches in einfacher Weise durchführbar ist und die obengenannten Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die anfallenden Metallsulfate und andere abfiltrierte Salze mit Ca-Verbindungen in Feststoffe überführt werden, die für verschiedene Zwecke einsetzbar sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Aufbereitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und Beseitigung der restlichen Metallsulfate, wobei die restlichen Metallsulfate, die ihnen anhaftende Säure und gegebenenfalls andere anfallende Salze mit CaO, Ca(OH) 2 und/oder CaCO3 unter Bildung von Feststoffen, bestehend aus Gips und schwerlöslichen Metallverbindungen, umgesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die Nachteile der obengenannten Verfahren. Die Dünnsäure wird nach einem beliebigen oder durch eine vorteilhafte Kombination mehrerer Verfahren auf 50 bis 70 % H₂SO₄, vorzugsweise 62 bis 67 % H₂SO₄ (in der feststofffreien Lösung) eingedampft. Durch Abkühlung auf 40 bis 70°C werden die Metallsulfate weitgehend auskristallisiert. Bei Al- und Mg-Gehalten über 0,3 Gew.-% wird eine mehrstufige Rührkaskade mit 10 bis 40 h Verweilzeit für die Sulfatkristallisation bevorzugt. Anschließend werden die Metallsulfate durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Säure getrennt und die Säure in den

20

Prozeß zurück- oder einer anderen Verwendung zugeführt. Die Sulfate, die noch 10 bis 45 % Haftfeuchte in Form 50-70 %iger Schwefelsäure enthalten, werden mit so viel CaO, Ca(OH), oder CaCO, umgesetzt, daß alle Sulfatgruppen in $Caso_4$. 2 H_2O überführt werden. Diese Umsetzung kann in Rührgefäßen in wäßriger Suspension erfolgen. Bevorzugt wird die Umsetzung in diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischern, wie Schaufelmischern. Dabei werden die von der Säure abgetrennten Sulfate mit CaO, Ca(OH) 2 oder CaCO3 und so viel Wasser versetzt, daß die Reaktion zügig abläuft. Die Reaktionswärme kann durch Wasserverdampfung abgeführt werden. Es werden rieselfähige, nicht staubende Reaktionsprodukte erhalten. Bei diesem bevorzugten Verfahren kann CaCO3 nur insoweit eingesetzt werden, wie es für die Neutralisation der freien Schwefelsäure verbraucht wird. Vorzugsweise wird gelöschter Kalk (Ca(OH)₂) verwendet.

Gemäß dem oben angeführten Rechenbeispiel werden bei der Entsorgung der gleichen Dünnsäure aus der Produktion von 50.000 t/a TiO₂ bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 60.000 t/a H₂SO₄ als wiederverwendbare Säure gewonnen und unter Einsatz von 43.000 t/a Ca(OH)₂ nur 100.000 t/a Gips und 27.000 t/a Metallhydroxide erzeugt, wenn die von der Schwefelsäure abgetrennten Salze 25 % ungebundene Schwefelsäure als Haftfeuchte enthalten.

Eine weitere bevorzugte Ausführung der Erfindung besteht darin, daß die abgetrennten Salze durch mecha-

Le A 22 271

5

10

nische Nachentfeuchtung mit beispielsweise Bandpreßfiltern von einem Teil der anhaftenden Säure befreit werden. Wird die anhaftende Säure dabei beispielsweise von 25 auf 18 % H₂SO₄ reduziert, so erhöht sich die Produktion wiederverwendbarer Säure in obigen Beispiel auf 68.500 t/a ${\rm H_2SO_4}$, während sich der Ca(OH)₂-Bedarf auf 37.000 t/a und der Zwangsanfall von Gips auf 86.000 t/a verringert.

Eine weitere bevorzugte Ausführung der Erfindung besteht darin, daß nach der Abtrennung der Metallsulfate von der Schwefelsäure die anhaftende Schwefelsäure mit Dünnsäure oder vorzugsweise Wasser weitgehend aus den Salzen verdrängt wird, ohne daß die Säure durch Wasser verdünnt oder durch wiederaufge-15 löste Salze verunreinigt wird. Wird gemäß dem obengenannten Beispiel 65 %ige Säure so weit durch Wasser verdrängt, daß die Haftfeuchte im Durchschnitt noch 10 % $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$ enthält, so erhöht sich die Ausbeute an wiederverwendbarer Säure auf 80.000 t/a H₂SO₄. Für die 20 Umsetzung aller Sulfatgruppen zu Gips werden 22.000 t/a CaO benötigt; der Zwangsanfall beträgt 67.000 t/a Gips und 27.000 t/a Metallhydroxide. Bei dieser Ausführung kann die Umsetzung mit Ca(OH), oder CaO erfolgen. CaO wird wegen der größeren Reaktionswärme bevorzugt.

25 Eine bevorzugte Ausführung der Erfindung besteht darin, daß aus der Dünnsäure Grünsalz FeSO₄ . 7 H₂O, gegebenenfalls mach einer Voreindampfung auf 28-32 % H₂SO₄, entsprechend den Verwendungsmöglichkeiten abgetrennt wird,

5

wodurch sich der Kalkbedarf und der Anfall an Gips und Metallhydroxiden weiter verringert.

Eine weitere bevorzugte Ausführung der Erfindung besteht darin, daß ein Teil des Eisensulfats als

FeSO₄ . H₂O unmittelbar nach der Eindampfung der Dünnsäure auf 40-70 % H₂SO₄ abgetrennt und in Dünnsäure gelöst wird oder daß ein Teil der nach Abkühlung auf 40-70°C von der 50 bis 70 %igen Säure abgetrennten Salze in der Dünnsäure gelöst wird, um zusätzliche Mengen Grünsalz abzutrennen.

Eine weitere vorteilhafte Ausführung der Erfindung besteht darin, daß die von den Salzen abgetrennte 50-70 % ige Säure weiter bis auf maximal 96 % H₂SO₄ eingedampft wird, daß die beim Abkühlen der eingedampften Säure kristallisierten Salze abgetrennt und zusammen mit den aus der 50 bis 70 % igen Säure abgetrennten Salzen mit Ca(OH)₂, CaO oder CaCO₃ umgesetzt werden.

Die bei der Umsetzung entstehenden Feststoffe haben
20 eine schmutzig-graue Farbe. Unter Einwirkung von
Luftsauerstoff wird das Eisen(II)-hydroxid zu
Eisen(III)-hydroxid oder -oxidhydrat oxidiert.

Das danach hellbraune Feststoffgemisch eignet sich als Rohstoff in der Zementindustrie oder Baustoffindustrie sowie als Zuschlagstoff im Baugewebe. Ebenso

15

ist die Eignung zur Landverfüllung oder Deponierung wegen der geringen Wasserlöslichkeit der verschiedenen Inhaltsstoffe hervorragend.

- Durch Kalzinieren bei 150-300°C kann aus dem Feststoffgemisch ein schnell abbindendes, hellbraunes Gips-Hydroxid-Gemisch erhalten werden. Durch Kalzinieren bei 950-1200°C erhält man ein Gemisch aus Estrichgips und braunen Metalloxiden.
- Nachfolgend wird die Erfindung beispielhaft erläutert,

 ohne daß dies eine Einschränkung der Erfindung darstellen soll.

Beispiel 1

5

28,6 t/h Dünnsäure aus einer TiO2-Produktion mit

28 % H_2SO_4 1,0 % $TIOSO_4$ 7,6 % $FeSO_4$ 0,25 % $MnSO_4$ 2,1 % $Al_2(SO_4)_3$ 0,10 % $Cr_2(SO_4)_3$

wurden in einer zweistufigen Vakuumkühl- und Kristallisationsanlage auf 7°C abgekühlt. Aus der dabei gebildeten Suspension wurden 1,8 t/h Grünsalz (1,6 t/h ${\rm FeSO}_4$. 7 ${\rm H}_2{\rm O}$ mit 0,2 t/h ${\rm MgSO}_4$. 7 ${\rm H}_2{\rm O}$) durch Filtration abgetrennt.

10 26 t/h Filtrat + Waschwasser wurden mit 12,9 t/h 8 % H₂SO₄ enthaltender Dünnsäure aus der TiO₂-Produktion gemischt und in eine Vorkonzentrierungsanlage eingespeist. Die in dieser Anlage im Kreislauf gepumpte Dünnsäure wurde in Röhrenwärmetauschern durch SO3-15 Absorber-Kreislaufsäure von 70 auf 90°C aufgeheizt und in einem Venturiwäscher mit nachgeschaltetem Waschturm mit Luft auf 70°C abgekühlt. Dabei wurde die Luft (80.000 m³/h) mit Wasserdampf beladen. Aus der Dünnsäure wurden 10,7 t/h H₂O verdampft. Die auf 20 32 % $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$ eingedampfte Dünnsäure wurde mit 90°C in eine 3-stufige Vakuumzwangsumlaufverdampferanlage eingespeist, in der die Eindampfung auf 67 % H₂SO₄ (salzfrei) erfolgte.

Beispiel 2

Aus der nach Beispiel 1 erhaltenen Suspension wurden

5,1 t/h Filterkuchen (I) mit 3.100 kg/h ${\rm MeSO_4}$ und 1.310 kg/h ${\rm H_2SO_4}$ abgetrennt.

100 kg dieses Filterkuchens wurden mit 100 kg Wasser gemischt und in einem Rührbehälter mit einer Aufschlämmung von 71 kg CaCO₃ in 100 kg Wasser versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde der Schlamm filtriert. Bei geringer Filterleistung wurde ein schmutzig-grauer Filterkuchen (II) mit 68 % Feststoff erhalten, der sich an der Luft langsam braun färbte.

10 Beispiel 3

5

15

25

20 kg Filterkuchen (I) aus Beispiel 2 wurden in einem Schaufelmischer mit 10,5 kg trockenem gelöschtem Kalk Ca(OH)₂ vermischt. Zu der krümeligen Mischung wurden 5 l Wasser zugesprüht. Die Mischung erhitzte sich so stark, daß Wasser verdampfte. Nach 10 min wurden 33 kg rieselfähigen, nicht staubenden schmutzig-grauen Feststoffs ausgetragen. An der Luft ausgebreitet wurde er während 6 h durch Oxidation des Fe(OH)₂ zu FeOOH oder Fe(OH)₃ hellbraun.

20 Beispiel 4

20 kg Filterkuchen (I) wurden im Mischer mit 6 1 Wasser angemaischt und mit 5,3 kg CaCO₃ versetzt. Nachdem die CO₂-Entwicklung aufgehört hatte, wurden 6,6 kg Ca(OH)₂ zugegeben. Das feuchte krümelige Reaktionsprodukt verhielt sich an der Luft wie dasjenige aus Beispiel 3.

Beispiel 5

5

10

15

20

25

Filterkuchen (I) aus Beispiel 2 wurde mit einem Preßbandfilter nachentfeuchtet. Der vom Filter abgenommene Kuchen (II) enthielt 18,3 % H₂SO₄, entsprechend 28 % Haftfeuchte.

20 kg dieses Filterkuchens (II) wurden im Mischer mit 6 l Wasser zu einer Suspension angemaischt und mit 10,6 kg Ca(OH)₂ vermischt. Die Masse reagierte ebenfalls unter Wasserdampfentwicklung. Nach 10 min wurden 35 kg Reaktionsprodukt ausgetragen, das an der Luft eine dunklere braune Farbe annahm als bei Beispiel 3.

100 g des oxidierten Reaktionsproduktes wurden 2 h lang mit 200 ml H₂O gerührt und anschließend filtriert. Das farblose Filtrat enthielt weniger als 0,01 mg/l Cr und V, je 0,02 mg/l Cu und Ni und 0,03 mg/l Fe.

Beispiel 6

Auf einem Vakuumbandfilter wurde ein Teilstrom der entsprechend Beispiel 1 gewonnenen Suspension filtriert und die Haftfeuchte (65 %ige H₂SO₄) weitgehend mit Wasser aus dem Filterkuchen verdrängt. 20 kg des so erhaltenen Filterkuchens (III) enthielten 13,3 kg Metallsulfate, 2,1 kg H₂SO₄ und 4,5 kg H₂O. Dieser Filterkuchen (III) wurde im Schaufelmischer mit 8 1 Wasser angemaischt und mit 6,7 kg gebrannten Kalkes (CaO) versetzt.

Die Mischung reagierte mit starker Dampfentwicklung. Es wurden 30 kg Reaktionsprodukt ausgetragen. Nach der Oxidation durch Luftsauerstoff hatte der Feststoff eine mittelbraune Farbe.

Patentansprüche

5

- Verfahren zur Aufbereitung metallsulfathaltiger 1. Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und Beseitigung der restlichen Metallsulfate, dadurch gekennzeichnet, daß die restlichen Metallsulfate, die ihnen anhaftende Säure und gegebenenfalls andere anfallende Salze 10 mit CaO, Ca(OH) 2 und/oder CaCO3 unter Bildung von Feststoffen, bestehend aus Gips und schwerlöslichen Metallverbindungen, umgesetzt werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Mischern unter dosierter Zu-15 gabe von Wasser und unter Bildung fester, rieselfähiger Reaktionsprodukte erfolgt.
 - Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einer wäßrigen Aufschlämmung mit Ca(OH), und/oder CaCO, erfolgt.
- 20 Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsulfate durch mechanische Nachentfeuchtung oder durch Verdrängung der Säure mit Wasser oder Dünnsäure von einem Teil der ihnen anhaftenden Säure be-25 freit werden.

- 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Metallsulfats nach einer Voreindampfung der Dünnsäure auf 28 bis 32 % H₂SO₄ als FeSO₄ . 7 H₂O kristallisiert und abgetrennt wird.
- 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der aus der 40- bis 70 %igen Schwefelsäure abgetrennten Sulfate vor der FeSO₄ . 7 H₂O-Kristallisation in der Dünnsäure gelöst wird.
- 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der abgetrennten Schwefelsäure 50-70 % (feststofffrei) beträgt.
- 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Konzentration der abgetrennten Schwefelsäure durch weitere Eindampfung weiter bis maximal
 96 % erhöht wird und die nach Abkühlung der eingedampften Säure kristallisierten Metallsulfate
 abgetrennt werden.
- 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe bei 150 bis 300°C zur Verwendung als schnell abbindendes Gips-Hydroxid-Gemisch in der Zement- und Baustoffindustrie kalziniert werden.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe bei 950 bis 1200°C zur Verwendung in der Zement- und Baustoffindustrie oder zur Landverfüllung und Bodenverbesserung kalziniert werden.